

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年3月1日 (01.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/023971 A1

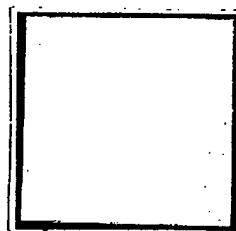
- (51) 国際特許分類:
C23C 4/10 (2006.01) C23C 4/18 (2006.01)
C23C 4/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/316783
- (22) 国際出願日: 2006年8月21日 (21.08.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-239522 2005年8月22日 (22.08.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トーカロ株式会社 (TOCALO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6580013 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原田 良夫
- (HARADA, Yoshio) [JP/JP]; 〒6740057 兵庫県明石市大久保町高丘1丁目8番18号 Hyogo (JP). 竹内 純一 (TAKEUCHI, Junichi) [JP/JP]; 〒6580012 兵庫県神戸市東灘区本庄町2丁目5番12号706 Hyogo (JP). 山崎 良 (YAMASAKI, Ryo) [JP/JP]; 〒6750035 兵庫県加古川市加古川町友沢389番地6 Hyogo (JP). 小林 啓悟 (KOBAYASHI, Keigo) [JP/JP]; 〒2730865 千葉県船橋市夏見6丁目22番9号 ファーレ夏見303 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 小川 順三, 外 (OGAWA, Junzo et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,

[続葉有]

(54) Title: STRUCTURAL MEMBER COATED WITH SPRAY COATING FILM EXCELLENT IN THERMAL EMISSION PROPERTIES AND THE LIKE, AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

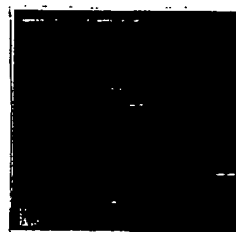
(54) 発明の名称: 熱放射特性等に優れた溶射皮膜被覆部材およびその製造方法

AA
a 電子ビーム照射前



色相 (Munsell)
5Y 9/1
BB

CC
b 電子ビーム照射後



色相 (Munsell)
2.5Y 3/2
BB

AA... BEFORE IRRADIATION WITH ELECTRON BEAM
BB... COLOR PHASE (MUNSELL)
CC... AFTER IRRADIATION WITH ELECTRON BEAM

(57) Abstract: The object is to overcome the disadvantages of a plasma-spray coating film made of a white-phase Al_2O_3 - Y_2O_3 double oxide, i.e., poor corrosion resistance, thermal resistance and abrasion resistance due to its porous structure and weak inter-particle binding, well as a high degree of reflection of light. Disclosed is a structural member coated with a spray coating film which has excellent thermal emission properties and the like. The structural member comprises a colored double oxide spray coating film and a base material having the surface coated with the spray coating film, wherein the spray coating film comprises achromatic or chromatic Al_2O_3 - Y_2O_3 having a low lightness. Also disclosed is a method for production of the structural member.

(57) 要約: 白色系 Al_2O_3 - Y_2O_3 複酸化物のプラズマ溶射皮膜の有する課題、即ち、皮膜が多孔質で粒子間結合力が弱い、耐食性、耐熱性および耐摩耗性に乏しい、光の反射率が高いという欠点を解消することを目的とし、基材の表面が、低明度の無

[続葉有]

WO 2007/023971 A1



LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

熱放射特性等に優れる溶射皮膜被覆部材およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、熱放射特性や耐損傷性、耐食性、機械的特性などの諸特性に優れる溶射皮膜被覆部材およびその製造方法に関するものであり、とくに、基材表面に濃いグレイなどの色つき複酸化物の溶射皮膜を形成する技術に関するものである。

10 背景技術

溶射法は、金属やセラミック、サーメットなどの溶射粉末材料をプラズマ炎や可燃性ガスの燃焼炎によって溶融し、その溶融した粒子を加速させて、被溶射体（基材）の表面に吹き付けることによって、該溶融粒子を順次に堆積させて、一定の厚みにして皮膜化させる表面処理技術である。このようなプロセスによって形成された溶射皮膜は、該皮膜を構成する前記堆積粒子の相互結合力の強弱や未結合粒子の有無によって、皮膜の機械的性質や化学的性質に大きな差が生ずる。このため、従来の溶射技術は、溶射粉末材料の完全溶融による溶融粒子どうしの相互結合力を強化して、未溶融粒子をなくすこと、飛行する溶融粒子に対して大きな加速力を付加して、被溶射体の表面に強い衝突エネルギーを発生させることによって粒子間結合力を向上させることにより、気孔率を下げることで、あるいは被処理体（基材）との密着力を強化することなどを開発目標としている。

例えば、特開平1-139749号公報では、50～200hPaのアルゴン雰囲気中で金属粒子をプラズマ溶射する減圧プラズマ溶射法によって、金属粒子の相互間結合力を向上させたり、気孔発生原因の一つである粒子表面に生成する酸化膜を低減させる方法を提案している。

このような技術開発によって、近年、溶射皮膜は、その機械的強度等の特性を向上させることができたが、熱放射特性まで向上させる技術ではなかった。とく

に、溶射皮膜の表色を調整して、熱放射特性、その他の特性を向上させるという考え方はない。この点に関し、一般的なセラミック溶射皮膜の色は、例えば、溶射粉末材料としての酸化クロム (Cr_2O_3) 粉末は、黒色に近い濃緑色であるが、これをプラズマ溶射した場合、黒色の皮膜になる。一方、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 粉末は純白であり、これをプラズマ溶射して得られる皮膜もまた純白で、それぞれに溶射粉末材料がもつ固有の色そのままの表色になる。

このように、セラミック溶射皮膜の色は、一般に、溶射用粉末材料自体の色がそのまま成膜された溶射皮膜の色として再現されるのが普通である。とくに、酸化アルミニウム (Al_2O_3) は、他の多くの酸化物セラミックに比較して主成分の Al と O_2 との化学的結合力が強く、 Ar ガスを主成分とするガスプラズマ炎を熱源とするプラズマ溶射法（このプラズマ中には、多量の電子が含まれている）によって成膜しても白色を呈することが知られている。

ところで、多孔質な金属質溶射皮膜や溶射粒子の相互結合力を改善するには、JIS H8303（自溶合金溶射）に規定されているような方法がある。この方法は、溶射皮膜形成後、これを酸素－アセチレン炎や高周波誘導加熱法、電気炉などによって、溶射皮膜の表面を融点以上に加熱する方法である。その他、溶射皮膜の表面に電子ビームやレーザービームを照射して溶融させる方法もある。また、これらの方法は、溶射皮膜を緻密化する手段としても知られている。

その他、溶射粒子の相互結合力を増大させる方法としては、電子ビーム等を照射する技術がある。たとえば、特開昭61-104062号公報には、金属皮膜に電子ビームやレーザービームを照射してこの皮膜を再溶融して封孔する方法が、そして、特開平9-316624号公報には、炭化物サーメット皮膜や金属皮膜に対して電子ビームを照射して、皮膜の性能を向上させる方法が、さらに、特開平9-048684号公報には、セラミックスに短波長光ビームを照射することによって、酸素原子が脱離して金属状態を呈することにより、導電性を現出させる方法が開示されている。

しかし、これらの先行技術は、金属皮膜や炭化物サーメット皮膜を対象とし、

これら皮膜の気孔の消滅や密着性の向上を目的としたものであり、また、セラミックス皮膜を短波長光ビーム照射する方法も、皮膜に導電性を付与することを開示しているものの、皮膜の色を意図的に変化させるものではない。

5 発明の開示

従来の溶射皮膜、例えば、 Al_2O_3 と Y_2O_3 との複酸化物溶射皮膜は、一般に、溶射粉末材料の固有の色である、マンセル表記で (1-10) (Y, YR) (7-9) / (1-2) 程度の白色系である。この溶射皮膜は、発明者らの経験では、近年の先端工業の分野での求めに、十分に応えられていないのが実情である。即ち、

10 ち、

(1) 白色系の Al_2O_3 - Y_2O_3 複酸化物の溶射皮膜は、光の反射率が高く、そのために良好な熱放射率が求められる分野の被覆部材として相応しいものとは言えない。

15 (2) 白色系の溶射皮膜は、部材の使用環境が、半導体加工装置内部のような高度な清浄性が必要とされるところでは、有彩色のパーティクルが付着するため、必要以上の頻度で洗浄を繰り返す必要が生じ、作業効率の低下と製品コストの上昇を招く。

20 (3) 白色系の Al_2O_3 - Y_2O_3 複酸化物の溶射皮膜は、皮膜を構成する溶射粒子の接触面積が小さいため、粒子相互の結合力が弱く、空隙（気孔）の多い多孔質の皮膜となる。そのため、 Al_2O_3 - Y_2O_3 複酸化物自体は、優れた耐食性を有するものの、気孔中に環境の腐食成分（例えば、水分、酸、塩類、ハロゲンガスなど）が侵入しやすく、基材の腐食や皮膜の剥離が起りやすい。

25 (4) 白色系の Al_2O_3 - Y_2O_3 複酸化物の溶射皮膜は、溶射粒子の相互結合力が弱く、そのため、プラストエロージョンのような外部からの衝撃を受けると粒子が局部的に脱落しやすく、この部分が皮膜全体の破壊の起点となって、皮膜の耐久性を損ねる。

(5) 白色系 Al_2O_3 - Y_2O_3 複酸化物の溶射皮膜は、多孔質で粒子間結合力が

(6) また、白色系 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜は、この皮膜を構成する粒子の相互結合力が弱いため、皮膜を機械加工する際、しばしば粒子が脱落し、精密加工ができない。

本発明では、従来技術の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜をさらに改善してなる下記要旨構成の溶射皮膜被覆部材およびその製造方法を提案する。

(2) 基材の表面と前記色つき複酸化物からなる溶射皮膜の間に、金属・合金またはサーメット溶射皮膜からなるアンダーコートが設けられている熱放射特性等に優れる溶射皮膜被覆部材。

(4) 前記色つき複酸化物の溶射皮膜は、50～2000 μ m厚さである熱放射特性等に優れる溶射皮膜被覆部材。

(5) 上記アンダーコートは、Ni およびその合金、Mo およびその合金、Ti およびその合金、Al およびその合金、Mg 合金のうちから選ばれるいずれか 1

種以上の金属もしくは合金またはサーメットを50～500 μ mの厚さに形成した金属溶射皮膜である熱放射特性等に優れる溶射皮膜被覆部材。

(6) 基材の表面に直接、またはその基材表面に形成したアンダーコートの上に、高光度の白色系固有色を有する $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射粉末材料
5 を溶射し、次いで、その溶射によって得られた白色系固有色の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜の表面を電子ビーム照射あるいはレーザービーム照射することによって、該溶射皮膜表面の低光度の無彩色もしくは有彩色に変化させる熱放射特性等に優れる溶射皮膜被覆部材の製造方法。

(7) 前記電子ビーム照射処理あるいはレーザービーム照射処理によって、白色
10 系固有色の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜の表面から50 μ m未満の層を、低光度の無彩色もしくは有彩色に変化させる熱放射特性等に優れる溶射皮膜被覆部材の製造方法。

(8) 基材の表面に直接、またはその基材表面に形成した金属溶射皮膜からなるアンダーコートの上に、高光度の白色系固有色をもつ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸
15 物溶射粉末材料を、プラズマ溶射することにより、低光度の無彩色もしくは有彩色の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ からなる色つき複酸化物溶射皮膜を形成する熱放射特性等に優れる溶射皮膜被覆部材の製造方法。

(9) 前記プラズマ溶射は、大気より酸素分圧の低い雰囲気中で行う熱放射特性等に優れる溶射皮膜被覆部材の製造方法。

20 本発明は、基本的には、白色系 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜が具えている諸特性、例えば、ハロゲンまたはハロゲン化合物のガス雰囲気中における耐プラズマエロージョン性に優れるため、精密な加工精度と清浄な環境が要求される最近の半導体加工装置用部材として好適であり、半導体加工製品の品質および生産性の向上に大きく貢献できるものである。それに加えて、本発明は、溶射皮膜
25 の表色を灰色のような濃いグレイにしたことで、熱放射特性や耐損傷性に優れると共に、とくに電子ビーム照射あるいはレーザービーム照射の処理を施したものでは皮膜表面が平滑で、皮膜を構成している $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物粒子が相

互に融合し、緻密な皮膜を形成していることから、摺動特性や耐食性、耐摩耗性等が一段と向上して、工業分野用製品として長期間に亘る使用が可能となる。

さらに、本発明の色つき $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜は、熱放射および受熱効率の高い特性が要求される加熱ヒータ類の保護皮膜として有望である。

- 5 また、本発明は上記諸特性を有する溶射皮膜被覆部材を電子ビーム照射処理あるいはレーザービーム照射処理の採用によって有利に製造することができる。

図面の簡単な説明

図 1 (a) は、従来技術による大気プラズマ溶射法によって、白色系の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の粉末材料を用いて形成された $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複合物の溶射皮膜の写真、図 1 (b) は、白色系の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の表面を電子ビーム溶射することによって、濃いグレイ色化した本発明にかかる $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜の写真である。

図 2 は、電子ビームを照射した後の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜の表面および断面を示す光学顕微鏡 (SEM-BE I 像) 写真である。

図 3 は、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜断面を模式的に示したもので、図 3 (a) は電子ビーム照射前、図 3 (b) は電子ビーム照射後である。

発明を実施するための最良の形態

- 20 本発明において、溶射粉末材料およびその溶射皮膜の固有の色である白色系皮膜を、色の濃い、即ち、マンセル表記での V 値 (明度) の小さい無彩色もしくは有彩色の溶射皮膜にすることが、特徴の 1 つである。すなわち、本発明では、前記溶射粉末材料の、マンセル表記で (1-10) (Y、YR) (7-9) / (1-2) 程度の色を、N-7.0 (パールグレイ) や N-6.1 (薄墨色)、より好ましくは N-5.0 (灰色)、N-4.0 (鈍色) 程度の無彩色、あるいは、三属性の目盛 (マンセル表記) の明度 (V) が、同様に V-7.5 (N-7.5 に相当) 程度以下、より好ましくは、V-6.5 以下の数値で表わさせるもの、例え

ば、灰汁色(2.5Y 6/1)、セピア色(10YR 2.5/2)などにする。

これらの表色は、後述する溶射皮膜に、電子ビームあるいはレーザービームを照射する条件を制御することなどによって、実現することができる。以下、本発明において、このような色を付加した溶射皮膜を、白色系の固有色溶射皮膜と対

5 比して色つき溶射皮膜と言う。

以下、本発明に適合するグレイ(灰色N-5.0)などの色つき $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜の製造方法を述べると共に、その色つきの前記複酸化物溶射皮膜の特徴について説明する。

(1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜の形成による部材の製造方法

10 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜は、被溶射体(基材)の表面をプラスト処理によって粗面化した後、その表面に直接、または該基材の表面にまず金属質のアンダーコートを施工し、そのアンダーコートの表面に市販の白色系 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射粉末材料をプラズマ溶射法などの方法によって形成させる。この溶射皮膜の外観は当初、溶射粉末材料と同様に白色系の皮膜である。

15 本発明において、基材表面に溶射して形成する $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜は、大気プラズマ溶射法、減圧プラズマ溶射法、高速フレイム溶射法、爆発溶射法、水をプラズマ源とする水プラズマ溶射法などの溶射法が適用できるが、これらの溶射法によって形成される $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の皮膜の外観はいずれも白色系である。

20 なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜は、実質的に酸素を含まない減圧の不活性ガス雰囲気下のプラズマ溶射法、あるいは大気プラズマ溶射法であってもプラズマ熱源中に空気が混入しないように、その周囲に不活性ガスや N_2 ガスを流通させて溶射した場合では、得られる $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物は、色調として多少の濃淡はあるもののスカイグレイ(明度(V):7.5)程度を示すので、
25 この溶射皮膜は、後述するような電子ビームあるいはレーザービーム照射をしなくても、熱放射特性の改善には有効であり、本発明に適合する色つき溶射皮膜として一応有効である。

本発明において、この $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜の形成に当っては、基材表面にまず、アンダーコートを形成して、その上に形成したものでもよい。

この場合、そのアンダーコート材料としては、Niおよびその合金、Moおよびその合金、Tiおよびその合金、Tiおよびその合金、Alおよびその合金、Mg合金などから選ばれる1種以上の金属・合金、あるいはこれらの合金を各種セラミックスとのサーメットを用いて、厚さ50～500 μm 程度に施工することが好ましい。

このアンダーコートの役割は、基材表面を腐食性環境から遮断して耐食性を向上させるとともに、基材と $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物との密着性の向上を図ることにある。従って、このアンダーコートの厚さが50 μm より薄いと、アンダーコートとしての作用機構（基材に対する化学的保護作用）が弱いだけでなく、均一な成膜が困難であり、一方、アンダーコートの厚さが500 μm を超えると、被覆効果が飽和し、積層作業時間の増加による生産コストの上昇を招く。

また、常にトップコートとなるこの $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜の厚さは、50～2000 μm 程度の範囲が好適である。膜厚が50 μm 未満では、膜厚の均等性に欠ける他、酸化物セラミック皮膜としての機能、例えば、耐熱性、断熱性、耐食性、耐摩耗性などの特性を十分に発揮できないからである。一方、その厚さが2000 μm より大きくなると、皮膜を構成する粒子の相互結合力がさらに弱くなるとともに、皮膜の残留応力（溶融した溶射粒子が堆積して冷却する過程で体積の収縮に伴なって発生する応力）が大きくなって、皮膜自体の強度が低下するので、僅かな外部応力の作用によっても皮膜が破壊され易くなる。

一方、本発明に使用する溶射粉末材料である $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物は、正確な分子式では $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ($=\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) と表示され、酸化イットリウム (Y_2O_3) と酸化アルミニウム (Al_2O_3) との複酸化物で、融点約1900℃、無色透明の立方晶系結晶でざくろ石構造を有するものである。

本発明で用いる溶射粉末材料は、前記複酸化物を粉砕し、粒径5～80 μm の粒度範囲内の粉末を用いる。その理由は、この粉末材料の粒径が5 μm より小さ

いと、粉末に流動性がないため、溶射ガンへの平均した供給ができず、溶射皮膜の厚さが不均等となる。一方、粒径が $80\mu\text{m}$ 超の場合、溶射熱源中において完全溶融しないため、膜質が粗くなるとともに、基材およびアンダーコートとの接合力が低下するので好ましくない。

- 5 また、溶射皮膜を形成するための基材としては、AlおよびそのAl合金、ステンレス鋼のような耐食鋼、Tiおよびその合金、セラミック焼結体（例えば、酸化物、窒化物、硼化物、珪化物、炭化物およびこれらの混合物）をはじめ、石英、ガラス、プラスチックなどの素材も使用することができる。また、本発明で用いる基材としては、これらの素材上に、各種のめっき層を形成したり、蒸着層
- 10 を施したのも使用することができる。

（2） $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜の電子ビームあるいはレーザービームによる照射処理

- 本発明は、上述した白色系、即ち、溶射粉末材料に固有の色である白色系の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜の表面に対し、電子ビームあるいはレーザービーム（以下、電子ビーム等と言う。）により照射処理を行う。例えば、この電子ビーム照射処理は、大気プラズマ溶射法で形成された白色系無彩色の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物皮膜、および大気プラズマ溶射熱源をArや N_2 ガスでシールドしたり、減圧されたArガス雰囲気下でプラズマ溶射して得られるややN値の小さい無彩色（ $N=7.5$ ）ないし有彩色 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物皮膜の明度さら
- 15 には彩度を下げて、表色をさらに濃いものにするのに適用される。この電子ビーム照射等の処理によって、白色系無彩色の溶射皮膜は、N値の小さい、例えば、グレイに、また溶射状態ですでに多少グレイ化しているN値の比較的小さい（ $N=7.5$ 程度）溶射皮膜では、そのままの色を維持するか、あるいは照射条件によっては、一段と濃い無彩色（ $N\leq 7.0$ ）へとそれぞれ変化させるために行う。
- 20 電子ビーム照射条件としては、空気を排出した照射室に、不活性ガス（Arガス等）を導入し、例えば、次のような条件で処理することが推奨される。

照射雰囲気： 0.0005Pa

照射出力 : 0.1~8 kW

照射速度 : 1~30 m/s

ただし、実施例でも述べるような出力の大きい電子銃を用いても、その照射効果が認められるので、必ずしも上記の条件のみに限られるものでない。

- 5 また、レーザービーム照射としては、YAG結晶を利用したYAGレーザー、また媒質がガスの場合にはCO₂ガスレーザー等を使用することが可能である。このレーザービーム照射処理としては、次のような条件で処理することが推奨されるが、上記と同様に照射の効果が、溶射皮膜の表面から50 μmの深さまで得られるものであれば、下記の条件を外れるものであってもよい。

10 レーザー出力 : 0.1~10 kW

レーザービーム面積 : 0.01~2500 mm²

照射速度 : 5~1000 mm/s

- かかる電子ビーム等の照射されたAl₂O₃-Y₂O₃複酸化物の溶射皮膜では、表面から複酸化物粒子の温度が上昇して、最終的には融点以上に達して熔融状態
15 となるとともに、この段階で白色のAl₂O₃-Y₂O₃複酸化物溶射粒子は、色の濃いグレイ（N-5程度）に変化する。この粒子の前記熔融現象は、電子ビーム等の照射出力を大きくしたり、照射回数を増加したり、また照射時間を長くすることによって、次第に皮膜内部にも及んで行くので、照射熔融層の深さは、これらの照射条件を変えることによって制御できる。実用的には、1~50 μmの溶
20 融深さがあれば本発明の目的に適うものが得られる。なお、熔融深さが1 μm未満では成膜の効果がなく、一方、50 μm超では高エネルギー照射処理の負担が大きくなると共に、成膜の効果が飽和するからである。

- 発明者らの現在までの知見では、電子ビーム等の照射によって、白色のAl₂O₃-Y₂O₃複酸化物溶射皮膜が色の濃いグレイ（N-5程度）などに変化する現象
25 は、次のような反応が介在しているためではないかと考えている。それは、本発明に係る溶射皮膜がAl₂O₃とY₂O₃の複酸化物であることに由来しているものと思われる。発明者らの研究では、Al₂O₃単独の溶射皮膜では、その表面にを

電子ビーム等を照射しても変色しないものが多い。これに対して、 Y_2O_3 の単体皮膜は、電子ビーム等の照射によって容易に黒変し、しかもその後、安定した色調を維持することがわかっている。このような経験から、発明者らは、 $Al_2O_3-Y_2O_3$ 複酸化物の電子ビーム等の照射による変色理由は、複酸化物中の Y_2O_3 による影響が大きな役割を果しているのではないかと考えている。

一方、 Al_2O_3 と Y_2O_3 におけるそれぞれの金属元素と酸素との化学的結合度を推定すると、 Al と O の結合力は非常に強く、一旦、酸化物を生成すると、その後、酸素分圧の非常に小さい環境に置かれても変化しないが、 Y_2O_3 複酸化物は、減圧プラズマ溶射法のような雰囲気中でも容易に黒色に変化することから、この Y_2O_3 の場合、分子式中の一部の酸素が放出され、 Y_2O_{3-x} のような化合物になるのではないかと推定している。

以上説明したような現象が、白色の $Al_2O_3-Y_2O_3$ 複酸化物が電子ビーム等の照射によって、色の濃いグレイ（ $N-5$ 程度）などへと変色した主要な原因であろうと考えられる。

図1は、溶射直後の白色の $Al_2O_3-Y_2O_3$ 複酸化物の溶射皮膜（a）と、その白色の溶射皮膜の表面に対して、電子ビームを照射した後の皮膜（b）の外観状況を示したものである。なお、図1（a）は、幅50×長さ50×厚さ10mmのアルミニウム製試験片（A5052）の片面に直接、大気プラズマ溶射することによって、厚さ250 μ mの $Al_2O_3-Y_2O_3$ 複酸化物の溶射皮膜を形成した後、平面研削仕上げをしたものであり、図1（b）は、図1（a）の溶射皮膜表面に、電子ビームを加速電圧28kV、照射雰囲気<0.1Paの条件で照射したものである。

その結果、図1（a）の電子ビーム照射前の溶射皮膜の表色は、5Y 9/1であったのに対し、図1（b）の電子ビーム照射後の溶射皮膜の表色は、明度が下がり、2.5Y 3/2であり、媚茶（昆布茶）（2.5Y 4.5/2.4）あるいは灰汁色（2.5Y 6/1）程度を示すものであった。

（3）電子ビーム等の照射を施した $Al_2O_3-Y_2O_3$ 複酸化物の溶射皮膜の外観

および皮膜断面の概要

発明者らの研究によると、電子ビーム等の照射処理を施した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜の外観は、色の濃いグレイ（N-5程度）に変化するとともに、その表面を拡大して観察すると、小さな割れが網目状に発生していることが判明した。その表面および断面を光学顕微鏡（SEM-BE I 像）で観察した結果を図2（a）および（b）に示す。この網目状の割れは、電子ビーム等によって溶融した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物粒子が相互に融合して大きな平滑面を形成した後、冷却する過程において、体積が収縮するために発生したものと考えられる。なお、図2（b）からも分かるように、この網目状の割れは、照射部の表面に限られ、皮膜の内部まで貫通しているものではなく、皮膜の耐食性に影響を与える割れではない。なお、照射部を予熱したり、照射後徐冷することによって、割れの少ない照射面をつくることができる。

一方、電子ビーム照射影響部（照射によって皮膜の形態が変化した部分）のその下層部では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物セラミック溶射皮膜特有の気孔の多い皮膜構造が残存するので、熱衝撃に対しては、これらの皮膜構造が有利に作用するものと考えられる。

さらに、図3に電子ビーム照射前と照射後の溶射皮膜の断面状態を模式的に示す。図3（a）に示す非照射部では、皮膜を構成している溶射粒子がそれぞれ独立して石垣状に堆積し、表面の粗さが大きく、大小さまざまな空隙（気孔）の存在が見られる。これに対して図3（b）に示す照射部では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物粒子の溶射皮膜上にマイクロ組織の異なる新たな層が生成している。この層は、前記溶射粒子が相互に融合し、空隙の少ない緻密な層になったものである。

なお、図3に示す符号21は基材、22は皮膜を構成している $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物粒子、23は皮膜の空隙部、24は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物粒子の相互粒界面部、25は粒界に沿った貫通気孔部、26は電子ビーム照射による $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の融合部、27は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜の表面近傍に生成した電子ビーム照射層に発生した微細な熱収縮割れである。

(4) 電子ビーム等を照射した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜の特徴

本発明の色つき $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜は、プラズマ溶射などによって形成された一般的な従来の白色系 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物皮膜の物理・化学的特性（例えば、硬く耐摩耗性に優れるほか、耐食性、電気絶縁性を有する）

5 を損うことなく、次のような機能も具備するものである。

(a) 上述したように、電子ビーム等を照射された $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜は、溶射直後の白色から濃いグレイ（N-5程度）などの色に変化し、光の反射率が低下する一方、輻射熱の吸収効率が向上するので、色調の変化を利用した部材への新しい展開が期待できる。

10 (b) 電子ビーム等を照射された $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜の表面は、一旦は完全に熔融し、皮膜を構成する $5\sim 80\mu\text{m}$ 程度の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物粒子が相互に融合して一体化するので、溶射皮膜表面近傍（表面から $50\mu\text{m}$ 深さまで）の機械的強度が向上し、破壊され難くなる。

(c) 電子ビーム等の照射によって、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜の表面
15 は、照射処理前の表面粗さの最大粗さ（ R_y ）が、 $16\sim 32\mu\text{m}$ であったのに対し、照射処理後は、熔融現象によって最大粗さ（ R_y ）が、 $6\sim 18\mu\text{m}$ 程度と著しく平滑化するので、溶射皮膜特有の未熔融粒子や凸起状に付着している複酸化物粒子が消滅し、そのために摺動特性が向上する。しかも、溶射皮膜表面の機械加工精度が向上して、精度の高い溶射被覆部材を作ることができる。

20 (d) 電子ビーム等が照射された $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜表面では、熔融現象によって溶射皮膜に存在している気孔、特に皮膜の表面から基材に通じている貫通気孔が消失するので、皮膜のみならず基材の耐食性が飛躍的に向上する。

(e) 電子ビーム等を照射された $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜表面は、上
25 記(a)～(d)の作用効果によって、耐プラズマエロージョン性が著しく向上する。従って、本発明に係る電子ビーム等を照射された色つき $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜は、これを清浄な環境が要求されている半導体製造・検査・

加工装置用部材の表面に被覆すると、耐プラズマ侵食性が向上し、自らが環境汚染源となるパーティクルの発生現象が低下する。その結果、本発明によれば環境の清浄化保持に著しい効果を発揮するとともに、装置の洗浄回数の減少に伴う生産性の向上にも大きく寄与する。

5

実施例

(実施例1)

この実施例は、電熱線を内蔵した石英ガラス製の保護管の表面に、大気プラズマ溶射法によって、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜を $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚に形成した例、およびその溶射皮膜の表面をさらに電子ビーム照射し、とくに表面の表色を白色系から薄いグレイ (N-6.5 程度) もしくは濃いグレイ (N-5 程度) に変化させた溶射皮膜を施工した例について、前記保護管の電熱線に電流を通し、溶射皮膜の表面から放出される波長を、JIS R1801 規定の分光放射率測定方法を利用して測定した。その結果、白色系の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜の表面からは、 $0.2\sim0.9\text{ }\mu\text{m}$ 程度の波長が検出されたのに対し、電子ビーム照射によってグレイに変色した色つき溶射皮膜の面からは $0.3\sim4.2\text{ }\mu\text{m}$ の波長を検出することができ、赤外線領域の波長の放出が認められ、加熱ヒータに適用した場合に有効であることが推認できた。

また、石英ガラス製の保護管の電熱線 (ヒータ) に代えて、高輝度ハロゲンランプの表面に、本発明に適合する濃いグレイ色 (N-5 程度) をもつ前記複酸化物溶射皮膜を被成したものについて熱放射特性を調査したところ、この溶射皮膜をもたないランプの波長は $0.2\sim3\text{ }\mu\text{m}$ であったのに対して、電子ビームを照射した溶射皮膜を被成したランプでは $0.3\sim8\text{ }\mu\text{m}$ の遠赤外線領域での利用が可能な波長が検出され、加熱ヒータとしての効率が向上することが明らかになった。

25

(実施例2)

この実施例は、SUS304 鋼の基材 (寸法 幅 50 mm × 長さ 50 mm × 厚

- さ3.5mm)の片面に、アンダーコートとして80mass%Ni-20mass%Cr合金の大気プラズマ溶射皮膜(厚さ100 μ m)を形成した後、市販の白色系のAl₂O₃-Y₂O₃複酸化物の溶射粉末材料を用いて、大気プラズマ溶射法および実質的に酸素を含まないAr雰囲気の高圧プラズマ溶射法によって、それぞれ250 μ m厚のトップコートを積層させた。このトップコートの外観色は、大気プラズマ溶射では白色系、高圧プラズマ溶射法では薄いグレイ色(N-7.5程度)を呈していた。その後、これらのトップコートの表面に、電子ビーム照射を行い、これらの溶射試験片について、外観観察、皮膜断面のマイクロ組織、気孔率などを調査する一方、熱衝撃試験を行い、電子ビーム照射処理の有無による溶射皮膜の一般性状の変化を調べた。

表1は以上のその結果を要約したものである。なお、表の下段には皮膜の製作条件および試験方法・同条件を併記した。

【表1】

| No. | 溶射法 | 皮膜の外観色 | アンダーコートの有無 | 電子ビーム照射の有無と皮膜の色 | | 皮膜の気孔率 (%) | 熱衝撃試験結果 | 皮膜の密着強さ (MPa) | 備考 |
|-----|------------|--------|------------|-----------------|---------|------------|---------|---------------|-----|
| | | | | 照射の有無 | 外観色 | | | | |
| 1 | 大気 | 白 | 有 | 無 | 白 | 3~8 | 剥離せず | 33~35 | 比較例 |
| 2 | プラズマ | 白 | 有 | 有 (3 μ m) | 濃いグレイ | 0.1~0.3 | 剥離せず | 34~37 | 発明例 |
| 3 | 溶射 | 白 | 有 | 有 (5 μ m) | 濃いグレイ | 0.1~0.2 | 剥離せず | 37~40 | 発明例 |
| 4 | 減圧 プラズマ | 薄いグレイ | 有 | 無 | やや濃いグレイ | 0.4~0.7 | 剥離せず | 35~39 | 発明例 |
| 5 | 溶射 | 薄いグレイ | 有 | 有 (3 μ m) | 濃いグレイ | 0.1~0.2 | 剥離せず | 36~41 | 発明例 |

(備考)

- (1) 試験片は1条件当り3枚供試 電子ビーム照射の有無欄の数字は、照射による皮膜の溶融層厚を示す。
- (2) 減圧プラズマ溶射時の Ar 気圧は 50~150hPa
- (3) 皮膜のアンダーコート (80Ni-20Cr) 100 μ m、トップコートの $Al_2O_3-Y_2O_3$ 複酸化物厚さは 180 μ m
- (4) 皮膜の気孔率は皮膜断面を画像解析装置について実施
- (5) 皮膜の密着性は JIS H8666 セラミック溶射試験方法に規定されている密着強さ試験方法による。
- (6) 熱衝撃試験は 350℃×15 min 加熱⇄空冷 (25℃) 繰返し 10 回後の結果
- (7) 濃いグレイとはマンセル数値 N-5.5 程度 (灰色)、やや濃いグレイとはマンセル数値 N-6 程度 (薄墨色)、薄いグレイとはマンセル数値 N-7.5 程度 (スカイグレイ) である。

この結果から明らかなように、電子ビーム照射した本発明に適合する溶射皮膜

(No. 2、3、5)を有するものは、いずれも電子ビーム照射後は濃いグレイ色を呈するとともに、皮膜の耐熱衝撃性、アンダーコートとの密着強さなどは、比較例の白色の複酸化物皮膜と同等の性能を保有していることが、判明した。

また、溶射皮膜の気孔率については、電子ビーム照射した本発明に適合する溶射皮膜の方が明らかに緻密であった。この理由は、電子ビーム照射によって皮膜表面にある $Al_2O_3-Y_2O_3$ 複酸化物粒子が溶融し、粒子どうしが相互に融合したことが考えられる。とくに、溶射熱源中で加熱が十分でなく、未溶融状態のまま溶射皮膜中に混入し、皮膜の気孔率を上げる原因となっている粒子などを含めて溶融することによる効果と考えられる。しかし、皮膜の表面では、拡大鏡で観察すると、溶射粒子の溶融による平滑化とともに微小な割れの存在が認められ、完全な無気孔状態にはなっていないことも確認された。この原因は、電子ビーム照射によって溶融した溶射皮膜が冷却過程で収縮し、微細な新しい割れを発生したものと考えられる。ただし、この微細な割れは、該溶射皮膜内部へ貫通気孔として大きく成長しないので、皮膜全体の性能、例えば、耐食性、耐プラズマエロージョン性などには影響しないものと考えられる。

なお、この実施例で用いた電子ビーム照射装置は、次に示す仕様のものを用いた。

電子銃の定格出力 : 6 kW

加速電圧 : 30~60 kV

20 ビーム電流 : 5~100 mA

ビーム径 : 400~1000 μ m

照射雰囲気圧 : 6.7~0.27 Pa

照射距離 : 300~400 mm

(実施例3)

25 この実施例は、SS400鋼の試験片(寸法:幅50mm×長さ100mm×厚さ3.2mm)の片面を、プラスト処理した後、その処理面に、 $Al_2O_3-Y_2O_3$ 複酸化物の溶射粉末材料を直接、大気プラズマ溶射法によって、膜厚150 μ

mの皮膜を形成した。その後、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜の表面を電子ビーム照射処理を行った。この際、電子ビーム照射の電気出力、照射回数などを変化させて、溶射皮膜表面における $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物粒子の熔融状態（熔融深さ）を制御して、電子ビーム照射の影響が、表面からそれぞれ3 μm 、

5 5 μm 、10 μm 、20 μm 、30 μm 、50 μm に達する溶射皮膜を準備した。

電子ビーム照射後の試験片の側面および裏面などの基材露出部には、耐食性を有する塗料を塗布し、JIS Z 2371に規定されている塩水噴霧試験に供して、溶射皮膜の耐食性を調査した。

なお、比較例の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜として、電子ビーム照射しない大気プラズマ溶射皮膜を塩水噴霧試験に供試した。

10

表2は、塩水噴霧試験結果を要約したものである。この結果から明らかなように、比較例の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜（No. 1）には、セラミック溶射特有の気孔が多数に存在しているため、24時間後すでに試験片全面にわたって、赤さびが発生したので、以降の試験は中止した。

これに対して、電子ビーム照射した試験片（No. 2～7）では、48時間後でも赤さびの発生は認められず、電子ビーム照射による皮膜表面の熔融層厚が薄い試験片（No. 2、3）のみ96時間後になってはじめて、2～3ヵ所において小さな赤さびの発生が認められた程度であり、他の試験片については、赤さびの発生は見られなかった。

15

以上の結果から、電子ビーム照射した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜の表面では、この皮膜が電子ビームによって熔融し、相互に融合して皮膜に存在している気孔、特に基材に達する貫通気孔の一部が完全に消滅したことによって、塩水が皮膜内部を通過して基材表面に達するのを防いでいることがわかった。

20

なお、電子ビーム照射面においても、微細な割れが存在しているが、これらの割れは、電子ビームによって、熔融した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物粒子が冷却収縮する際、ごく表面部分のみに発生するだけであり、基材にまで達するような大きな割れでなく、皮膜の耐食性には影響を与えないことがわかった。

25

【表 2】

| No. | 基材 | 溶射皮膜 材料 | 電子ビーム照射の有無と その影響深さ | | 塩水噴霧試験結果 | | | 備考 |
|-----|-------|---|-----------------------|-----------------------|----------|-------|-------|-----|
| | | | 有無 | 影響深さ μm | 24h 後 | 48h 後 | 96h 後 | |
| 1 | SS400 | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物 | 無 | — | × | 実施せず | 実施せず | 比較例 |
| 2 | | | 有 | 3 | ○ | ○ | △ | 発明例 |
| 3 | | | 有 | 5 | ○ | ○ | △ | 発明例 |
| 4 | | | 有 | 10 | ○ | ○ | ○ | 発明例 |
| 5 | | | 有 | 20 | ○ | ○ | ○ | 発明例 |
| 6 | | | 有 | 30 | ○ | ○ | ○ | 発明例 |
| 7 | | | 有 | 50 | ○ | ○ | ○ | 発明例 |

(備考)

(1) 溶射皮膜厚さは $150\mu\text{m}$ である。

(2) 塩水噴霧試験は JIS Z2371 によって実施した。

(3) 塩水噴霧試験結果の符号は次のような内容を示す。

○印 赤さびの発生なし △印 3 点未満の赤さび発生 ×印 全面に赤さび発生

(実施例 4)

- 5 この実施例では、実施例 2 の試験片を用いて、トップピコートの $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の電子ビーム照射溶射皮膜の耐摩耗性と、電子ビーム照射処理しない溶射皮膜と比較した。供試した試験装置および試験条件は、下記の通りである。

試験方法：JIS H8503 めっきの耐摩耗試験方法に規定されている往復

運動摩耗試験方法を採用した。

試験条件：荷重 3.5 N、往復速度 40 回／分を 10 分（400 回）と 20 分（800 回）実施、摩耗面積 30×12 mm、摩耗試験紙 CC320

評価は、試験前後における試験片の重量測定を行い、その差から摩耗量を定量して比較した。

上記試験結果を表 3 に示した。この結果から明らかなよう、皮膜表面の平滑な $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜（No. 2、3、5）は、比較例の白色溶射皮膜およびグレイ色を有するものの電子ビーム照射のない皮膜（No. 4）の摩耗量よりも少なく、本発明に適合するものは優れた耐摩耗性を発揮することが判明した。

【表 3】

| No. | 溶射法 | 皮膜の外観色 | アンダーコートの有無 | 電子ビーム照射の有無と皮膜の色 | | 皮膜の気孔率 (%) | 摩擦試験による重量減少量 (mg) | | 備考 |
|-----|--------|--------|------------|-----------------|---------|------------|-------------------|--------|-----|
| | | | | 照射の有無 | 外観色 | | 400 回後 | 800 回後 | |
| 1 | 大気 | 白 | 有 | 無 | 白 | 3~8 | 38~57 | 72~91 | 比較例 |
| 2 | プラズマ | 白 | 有 | 有 (3 μ m) | 濃いグレイ | 0.1~0.3 | 18~30 | 30~38 | 発明例 |
| 3 | 溶射 | 白 | 有 | 有 (5 μ m) | 濃いグレイ | 0.1~0.2 | 18~28 | 28~39 | 発明例 |
| 4 | 減圧プラズマ | 薄いグレイ | 有 | 無 | やや濃いグレイ | 0.4~0.7 | 35~55 | 68~88 | 比較例 |
| 5 | 溶射 | 薄いグレイ | 有 | 有 (3 μ m) | 濃いグレイ | 0.1~0.2 | 19~31 | 31~40 | 発明例 |

(備考)

(1) 試験片は 1 条件当り 3 枚供試 電子ビーム照射の有無欄の数字は照射による皮膜の溶融層厚を示す。

(2) 減圧プラズマ溶射条件は Ar 気圧 50~150hPa

(3) 皮膜のアンダーコート (80Ni-20Cr) 100 μ m、トップコートの $Al_2O_3-Y_2O_3$ 複酸化物厚さは 180 μ m

(4) 皮膜の気孔率は皮膜断面を画像解析装置により測定

(5) 皮膜の耐摩耗性試験は JIS H8503 めっきの耐摩耗試験方法に規定する往復運動摩耗試験方法によって実施

(6) 濃いグレイとはマンセル数値 N-5.5 程度 (灰色)、やや濃いグレイとはマンセル数値 N-6 程度 (薄墨色)、

薄いグレイとはマンセル数値 N-7.5 程度 (スカイグレイ) である。

(実施例5)

この実施例では、電子ビーム照射した本発明に係る濃いグレイの色つき Al_2O_3 - Y_2O_3 複酸化物溶射皮膜の耐弗素ガス性を調査した。基材として SUS 304 鋼 (寸法: 幅 30 mm × 長さ 50 mm × 厚さ 3.2 mm) の試験片面上に直接、
5 白色系の Al_2O_3 - Y_2O_3 複酸化物の溶射粉末材料を、大気プラズマ溶射して、
150 μm 厚の溶射皮膜を得た。その後、この溶射皮膜を電子ビーム照射処理によって、皮膜表面から 5 μm 深さの範囲を熔融し、緻密化させた。

このような処理をした溶射皮膜を有する試験片を、空気を除いたオートクレーブ中に、HF ガスを 100 hPa の分圧になるように導入した容器中に静置し、
10 その後、オートクレーブを 300℃ に加熱、100 時間の連続腐食試験を行った。
なお、比較例として基材 (SUS 304) および電子ビーム照射をしていない Al_2O_3 - Y_2O_3 複酸化物の溶射皮膜を同条件で試験した。

表 4 は、この結果を示したものである。No. 1 溶射皮膜 (比較例) は、SUS 304 鋼基材が HF ガスによって激しく腐食されて、試験片の全面にわたって
15 微細な赤さびが発生した。また、電子ビーム照射をしない白色の Al_2O_3 - Y_2O_3 複酸化物溶射皮膜 (No. 2) は、皮膜自体は健全であったが、SUS 304 鋼
基材から完全に剥離し、基材表面には赤さびの発生が認められた。

この結果から、電子ビーム照射処理しない Al_2O_3 - Y_2O_3 複酸化物溶射皮膜
では、皮膜の気孔部から HF ガスが内部へ侵入して、基材を腐食させることによ
20 って、皮膜と基材との接合力を消失させたものと考えられる。

これに対して、電子ビーム照射した Al_2O_3 - Y_2O_3 複酸化物溶射皮膜は、電子ビーム照射時の皮膜表面の熔融状態から、冷却凝固する際に発生する微細な割れは存在するものの、基材に達する貫通気孔が非常に少ないため、皮膜の剥離はなく、高い耐 HF 性を発揮したものと考えられる。

【表 4】

| No. | 基材 | 溶射皮膜 材料 | 電子ビーム 照射の有無 | 皮膜の外観 | | 腐食試験結果 HF ガス・300℃・100h | 備考 |
|-----|--------|--------------------------|----------------|-------|-------|---------------------------|-----|
| | | | | 照射前 | 照射後 | | |
| 1 | | — | — | — | — | 全面に赤さび発生 | 比較例 |
| 2 | | | 無 | 白 | — | 皮膜剥離 | 比較例 |
| 3 | SUS304 | $Al_2O_3-Y_2O_3$ 複酸化物 | 有 | 白 | 濃いグレイ | 赤さびの発生2ヵ所 皮膜剥離せず | 発明例 |
| 4 | | | 有 | 白 | 濃いグレイ | 皮膜剥離せず | 発明例 |

(備考)

- (1) 膜厚は大気プラズマ溶射法による150 μ m
 (2) 電子ビーム照射による皮膜の溶融層は5 μ m厚
 (3) 濃いグレイとは、マンセル数値N:5.5程度

(実施例6)

- 5 この実施例では、電子ビーム照射した本発明に係る $Al_2O_3-Y_2O_3$ 複酸化物溶射皮膜の耐プラズマエロージョン性を調査した。電子ビーム照射試験片としては、実施例5と同じものを用い CF_4 ガスを60l/min、 O_2 を2ml/m

in 流れる雰囲気を構成する反応性プラズマエッチング装置を用いて、プラズマ出力 80 W、照射時間 500 分の連続処理を行った。なお、比較例の試験片として、大気プラズマ溶射によって形成した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜および SiO_2 溶射皮膜を同じ条件で試験した。

- 5 表 5 は、この試験結果を示したものであり、比較例の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜のプラズマエロージョン量は $1.2 \sim 1.4 \mu\text{m}$ であるのに対し、電子ビーム照射した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜では、エロージョン量は $25 \sim 40\%$ に減少し、溶射皮膜表面の緻密化による耐エロージョン性の向上が明らかとなった。なお、もう一つの比較例の SiO_2 皮膜は CF_4 ガスによる化学的
- 10 作用を受け易いこともあって、供試皮膜中最大の侵食量: $20 \sim 25 \mu\text{m}$ に達し、この種の環境下では使用できないことが確認された。

【表5】

| No. | 基材 | 溶射皮膜 材料 | 電子ビーム照射の有無と その影響深さ | | プラズマ エロージョン 深さ (μm) | 備考 |
|-----|--------|---|-----------------------|---------------------------|---|-----|
| | | | 有無 | 影響深さ (μm) | | |
| 1 | SUS304 | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物 | 無 | — | 0.8~1.0 | 比較例 |
| 2 | | | 有 | 3 | 0.2~0.42 | 発明例 |
| 3 | | | 有 | 10 | 0.2~0.40 | 発明例 |
| 4 | | SiO_2 | 無 | — | 20~25 | 比較例 |

(備考)

(1) Al_2O_3 溶射皮膜の厚さは $150\mu\text{m}$ である。

(2) 溶射皮膜の表面はすべて鏡面研磨した後、供試した。

(3) 評価は、試験片表面の3ヵ所についてエロージョン深さを測定し、その計測値の範囲を示した。

5 (実施例7)

この実施例では、SUS304鋼(寸法:幅50mm×長さ60mm×厚さ3.2mm)試験片の片面を、プラスト処理し、その後、その表面に対し直接、大気プラズマ溶射法によって $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物を $150\mu\text{m}$ の厚さに成膜したもの、および80mass%Ni-20mass%Cr合金の大気プラズマ溶射によるアンダーコートを $150\mu\text{m}$ の厚さに施工した。その後、そのアンダーコート

上に、トップコートとして大気プラズマ溶射法によって、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物 $150\text{ }\mu\text{m}$ 厚に形成した試験片を準備した。その後、これらの $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜の表面を電子ビーム照射することによって緻密化処理を行った。なお、比較例の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜として電子ビーム照射しないものも準備し、同じ条件で熱衝撃試験を行い、トップコートの複酸化物溶射皮膜の割れや剥離の有無を調査した。

熱衝撃試験は 500°C に調整した電気炉中に 15 分間静置した後、 20°C の水道水中に投入した。この操作を 1 サイクルとし、その都度トップコートの外観状況を観察しつつ 5 サイクル実施した。試験片枚数は 1 条件当たり 3 枚とし、そのうち 1 枚に亀裂が発生した場合は「 $1/3$ 割れ発生」ありと表示した。

表 6 は、以上の結果を要約したものである。この結果から明らかなように、基材上にアンダーコートを施工した溶射皮膜では、電子ビーム照射の有無に限らず良好な耐熱衝撃性を発揮し、トップコートに割れなどの異状は認められなかった。

これに対して、基材に直接 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜をトップコートとして形成した皮膜 (No. 1 、 2) では、電子ビーム照射のない皮膜では 3 枚中 2 枚 ($2/3$ と表示) に割れが発生した。

一方、電子ビーム照射した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物皮膜 (No. 2) では、試験片 3 枚中の 1 枚に微細な割れが発生しただけであり、耐熱衝撃性の向上が若干ながら向上しているのが認められた。これらの結果から $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜の電子ビーム照射による緻密化は表面近傍にとどまり、皮膜の内部は気孔の多い状態に維持されていることがわかった。そのため、本発明の適合例は、熱衝撃性に対しても強い抵抗力を有することがわかった。

【表6】

| No. | 基材 | 溶射皮膜材料 | | 電子ビーム照射の有無と その影響深さ | | 熱衝撃試験結果 (500℃×15min)⇔水中投入5回 | 備考 |
|-----|--------|-------------|--|-----------------------|--------------|--------------------------------|-----|
| | | アンダー コート | トップ コート | 有無 | 影響深さ (μm) | | |
| 1 | SUS304 | 無 | Al ₂ O ₃ —Y ₂ O ₃ 複酸化物 (80Ni-20Cr) | 無 | — | 2/3 割れ、一部剥離 | 比較例 |
| 2 | | | | 有 | 3 | 1/3 割れ発生 | 発明例 |
| 3 | | 有 | | 無 | — | 割れ、剥離ともになし | 比較例 |
| 4 | | | | 有 | 3 | 割れ、剥離ともになし | 発明例 |
| 5 | | | | 有 | 5 | 割れ、剥離ともになし | 発明例 |
| 6 | | | | 有 | 8 | 割れ、剥離ともになし | 発明例 |

(備考)

(1) アンダーコート (80Ni-20Cr)、トップコート ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物) を大気プラズマ溶射法によって、それぞれ 150 μm 厚に形成

(2) 熱衝撃試験結果欄の分数表示の意味

1/3 は 3 枚の試験片中 1 枚のトップコートに割れや剥離が発生したことを示す。

産業上の利用可能性

- 本発明の技術は、 Al_2O_3 や Y_2O_3 、あるいは $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物の溶射皮膜が施工されている工業分野で広く利用できる。また、ハロゲンやハロゲン化合物のガス雰囲気中でプラズマエッチング反応を行う半導体加工・製造・検査装置用部材や液晶製造装置用部材保護技術などとして好適に用いられる。
- 5

請求の範囲

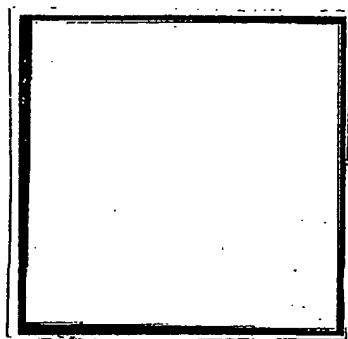
1. 基材の表面が、低明度の無彩色もしくは有彩色の $Al_2O_3-Y_2O_3$ からの色つき複酸化物の溶射皮膜にて被覆されていることを特徴とする熱放射特性等に
5 優れた溶射皮膜被覆部材。
2. 基材の表面と前記色つき複酸化物からなる溶射皮膜の間に、金属・合金またはサーメット溶射皮膜からなるアンダーコートが設けられていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の熱放射特性等に優れた溶射皮膜被覆部材。
3. 前記色つき複酸化物の溶射皮膜は、電子ビーム照射処理あるいはレーザー
10 照射処理によって、溶射粉末材料の固有色がもつ明度を下げるかさらには彩度を下げた色からなることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の熱放射特性等に優れた溶射皮膜被覆部材。
4. 前記色つき複酸化物の溶射皮膜は、 $50 \sim 2000 \mu m$ 厚さであることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の熱放射特性等に
15 優れた溶射皮膜被覆部材。
5. 上記アンダーコートは、Niおよびその合金、Moおよびその合金、Tiおよびその合金、Alおよびその合金、Mg合金のうちから選ばれるいずれか1種以上の金属もしくは合金またはサーメットを $50 \sim 500 \mu m$ の厚さに形成した金属溶射皮膜であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の熱放射特性等
20 に優れた溶射皮膜被覆部材。
6. 基材の表面に直接、またはその基材表面に形成したアンダーコートの表面に、高明度の白色系固有色を有する $Al_2O_3-Y_2O_3$ 複酸化物の溶射粉末材料を溶射し、次いで、その溶射によって得られた白色系固有色の $Al_2O_3-Y_2O_3$ 複酸化物溶射皮膜の表面を電子ビーム照射あるいはレーザー照射処理することによ
25 って、該溶射皮膜表面の色を低明度の無彩色もしくは有彩色に変化させることを特徴とする熱放射特性等に優れた溶射皮膜被覆部材の製造方法。
7. 前記電子ビーム照射処理あるいはレーザー照射処理によって、白色系固有

色の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射皮膜の表面から $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満の層を、低明度の無彩色もしくは有彩色に変化させることを特徴とする請求の範囲第 6 項に記載の熱放射特性等に優れる溶射皮膜被覆部材の製造方法。

8. 基材の表面に直接、またはその基材表面に形成した金属溶射皮膜からなる
- 5 アンダーコートの上に、高明度の白色系固有色をもつ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物溶射粉末材料を、プラズマ溶射することにより、低明度の無彩色もしくは有彩色の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ からなる色つき複酸化物溶射皮膜を形成することを特徴とする熱放射特性等に優れる溶射皮膜被覆部材の製造方法。

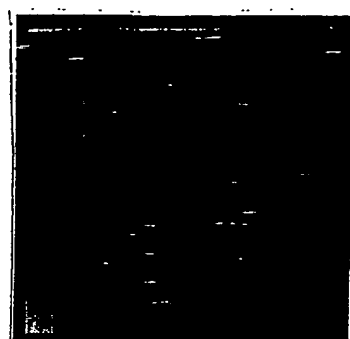
9. 前記プラズマ溶射は、大気または大気より酸素分圧の低い雰囲気中で行う
- 10 ことを特徴とする請求の範囲第 8 項に記載の熱放射特性等に優れる溶射皮膜被覆部材の製造方法。

FIG1a 電子ビーム照射前



色相 (Munsell)
5Y 9/1

FIG1b 電子ビーム照射後



色相 (Munsell)
2.5Y 3/2

FIG.2a 表面

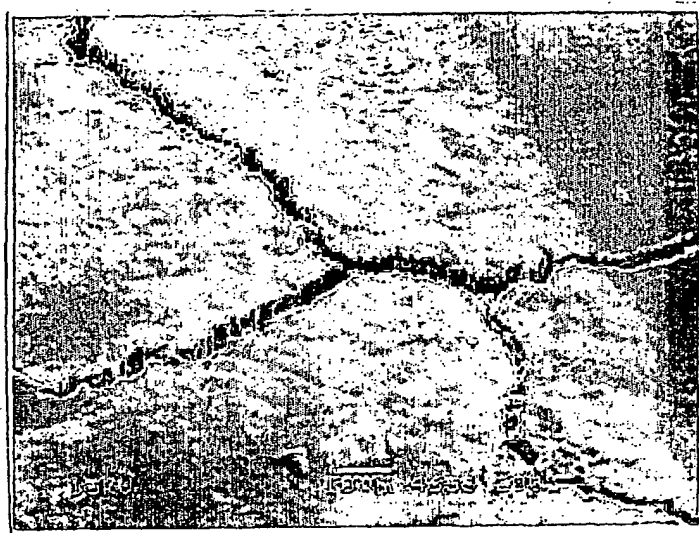


FIG.2b 断面

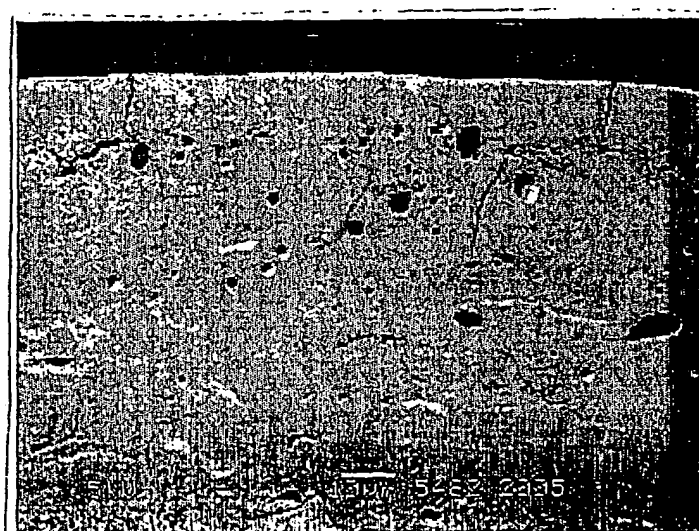
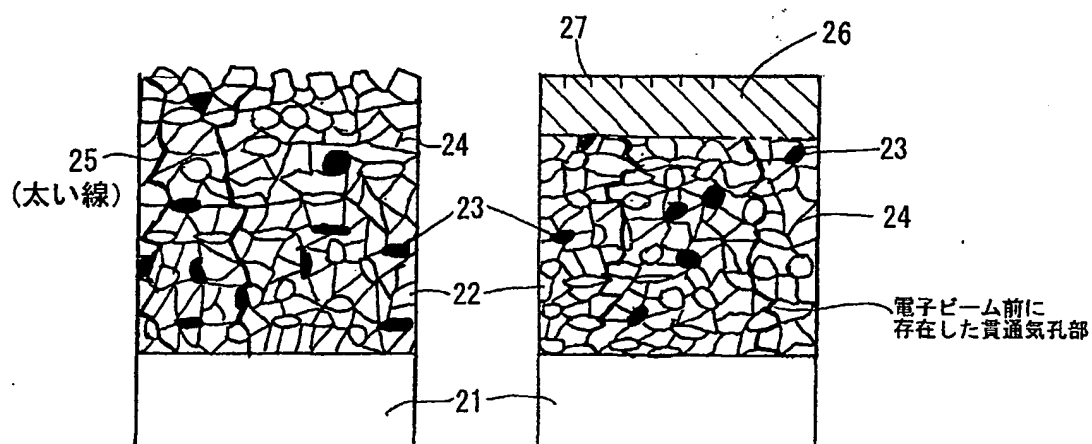


FIG.3a

FIG.3b



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C4/10(2006.01)i, C23C4/06(2006.01)i, C23C4/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C4/10, C23C4/06, C23C4/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP 2001-342553 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 14 December, 2001 (14.12.01), Claims; column 5, lines 8 to 17; column 6, line 32 to column 7, line 11 (Family: none) | 1-7 |
| X | JP 2003-95649 A (NGK Insulators, Ltd.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims; column 7, line 45 to column 8, line 16 & EP 1277850 A2 & US 2003/0059653 A1 & KR 2003/009186 A | 8, 9 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 November, 2006 (21.11.06)Date of mailing of the international search report
28 November, 2006 (28.11.06)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

| | | | |
|---|--|---|---------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C4/10(2006.01)i, C23C4/06(2006.01)i, C23C4/18(2006.01)i | | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C4/10, C23C4/06, C23C4/18 | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年 | | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 | |
| X | J P 2001-342553 A (大阪瓦斯株式会社) 2001.12.14, 特許請求の範囲, 第5欄第8-17行, 第6欄第32行-第7欄第11行 (ファミリーなし) | 1-7 | |
| X | J P 2003-95649 A (日本碍子株式会社) 2003.04.03, 特許請求の範囲, 第7欄第45行-第8欄第16行 & E P 1277850 A2 & U S 2003/005965 3 A1 & K R 2003/009186 A | 8, 9 | |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | | |
| 国際調査を完了した日 21.11.2006 | | 国際調査報告の発送日 28.11.2006 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 松本 要 電話番号 03-3581-1101 内線 3425 | 4E 3134 |